

J1040 U.S. PTO  
10/091481  
03/07/02

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-202343

(43)公開日 平成6年(1994)7月22日

(51)Int. CL <sup>3</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 F 7/26		7124-2H		
7/40		7124-2H		

審査請求 未請求 請求項の数 9 (全 7 頁)

(21)出願番号	特願平5-222440	(71)出願人	592098322 フィリップス エレクトロニクス ネムローゼ フェンノートシャッ PHILIPS ELECTRONICS NEAMLOZE VENNOOTSH AP
(22)出願日	平成5年(1993)9月7日	(72)発明者	ニコラス ベトルス ウィラルド オランダ国 5621 ベーアー アインドー フェン フルーネヴァウツウェッハ 1
(31)優先権主張番号	9 2 2 0 2 7 3 0 : 5	(74)代理人	弁理士 杉村 晩秀 (外5名)
(32)優先日	1992年9月9日		
(33)優先権主張国	オランダ (NL)		

最終頁に続く

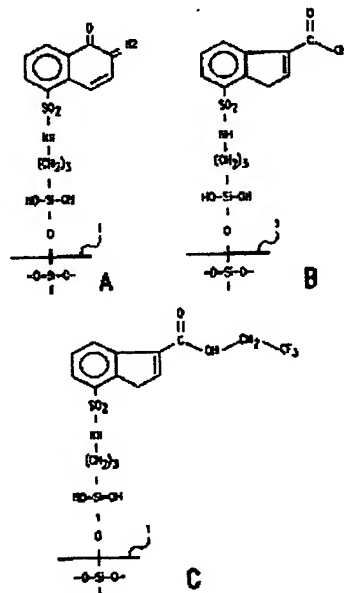
(54)【発明の名称】 表面をパターンに従って化学的に変性する方法

(57)【要約】

【目的】 酸化物基板表面をパターンに従って化学的に変性する方法および表示装置のガラスフェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造する方法を提供する。

【構成】 酸化物基板表面の上に1個または数個の感光性シラン単分子層を設け、この感光性シラン層をパターンに従って露光させ、次いで少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールで前記露光部分をエステル化してこの露光部分を疎水性にする。しかる後に、未露光区域を露光させてこの区域を親水性にする。次いで、親水性区域を無電解法で金属化して、金属パターンを形成する。

【効果】 横方向解像度が1 μmより小さいパターンを製造し、かつ酸化物基板表面をパターンに従って簡単にめっきすることができる。



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸化物基板表面とキノンジアジド基を有する感光性アルコキシシランとを接触させて前記基板表面の上にシラン層を形成し、次いでこのシラン層を有する基板表面をパターンに従って露光させて、露光区域において前記キノンジアジド基をカルボン酸基に転化させることにより、前記基板表面をパターンに従って化学的に変性するに当り、

パターンに従って露光させた後に、前記シラン層と少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールとを接触させて、露光区域において前記カルボン酸基を疎水性エステル基に転化させ、

次いで未露光区域のキノンジアジド基を露光させてカルボン酸基を形成することを特徴とする表面をパターンに従って化学的に変性する方法。

【請求項2】 少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールとして2, 2, 2-トリフルオロエタノールを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールとして1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノールを使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項4】 最大厚さ10nmのシラン層を設けることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項5】 波長360nmの紫外光を使用して露光を行うことを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項6】 シランとして3-アミノプロピルトリエトキシシランと2, 1-ジアゾナフトキノン-5-スルホンクロリドとの反応生成物を使用することを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項7】 キノンジアジド基を、疎水性エステル基を有する区域とカルボン酸基を有する区域とからなるパターンに転化した後に、変性された基板表面をPdイオン水溶液で処理し、次いでこの変性された基板表面を無電解めっき浴と接触させて、カルボン酸基を有する区域に金属パターンを形成することを特徴とする請求項1~6のいずれか一つの項に記載の方法。

【請求項8】 請求項7記載の方法を使用することにより表示装置のガラス・フェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造するに当り、めっき浴として無電解ニッケル浴を使用することを特徴とする表示装置のガラス・フェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造する方法。

【請求項9】 前記ガラス・フェースプレートとして液晶表示装置のバックプレートを使用することを特徴とする請求項8記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸化物基板表面とキノンジアジド基を有する感光性アルコキシシランとを接

2

触させて前記基板表面の上にシラン層を形成し、次いでこのシラン層を有する基板表面をパターンに従って露光させて、露光区域において前記キノンジアジド基をカルボン酸基に転化させることにより、前記基板表面をパターンに従って化学的に変性する方法に関するものである。また、本発明は、カラー表示管および液晶表示装置(LCD)のような表示装置のガラス・フェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造する方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 表面を化学的に変性することにより、基板の内部特性および表面形態を変えることなく表面特性を変えることができる。表面の化学的変性は、1個ないし数個の分子の厚さを有する層を基板表面に被着させることによって達成される。このために、この層の分子は2種の官能基、すなわち基板表面と反応する1種の官能基および基板表面の新しい特性を決める1種の官能基を有する。これら二官能性分子と基板との間の結合は共有結合であるのが好ましい。

【0003】 二官能性分子としては有機シランを使用することが多い。薄い(10nm未満)のシラン層を被着させることにより、基板とある種の接着剤、ラッカーおよびフォトリソグレイのような重合体との間の接着を改善することができる。あるいは基板表面の腐食を阻止することができる。また、例えば、型を使用した場合に起る離型の問題はシラン層を設けることによって制御することができる。シラン層は半導体デバイスにおける漏洩電流を小さくするためにも使用される。さらに、シラン層は液晶表示装置(LCD)における液晶用の配向層としても使用される。

【0004】 パターンの形態であるにせよ、そうでないにせよ、基板表面の一部分のみを変性することが必要になることが多い。このために、シラン層を基板表面から、例えばディープ(deep)紫外光または他の種類の高エネルギー放射、例えば電子線またはX線を使用する局所放射により、あるいはリアクティブイオンエッチング(RIE)により、局所的に除去することができる。この方法には、使用する光が長波長である(一般的に300nmより長い)ために、従来のリソグラフ法による画像形成技術がこの目的に不適当であるという欠点がある。この問題を克服するために、感光性シラン、すなわち電子線またはディープ紫外光(波長は300nmより短い)のほか、紫外線水銀蒸気放電灯(波長360nm)によって生じる光のような波長が300nmより長い光にも感光性であるシランが開発された。

【0005】 これらの感光性シランは、スルホンクロリド(SO<sub>2</sub>Cl)基のような反応性基を有するキノンジアジド化合物(またジアゾキノン化合物とも呼ばれる)と反応性基を有する有機シランとの反応生成物である。この感光性シランを層の形態で基板表面に被着さ

50

せ、次いで例えば波長360nmの光によるパターンに従った放射に露光させる。キノンジアジド基を露光させることにより、この基を例えば溶媒に対して異なる反応性を示すカルボン酸基に転化させる。

【0006】このような感光性シラン自体は欧州特許公告(E-P-B)第147127号明細書から既知である。この特許公告明細書によれば、例えば、2、1-ジアゾナフトキノ-5-スルホニルクロリドを少なくとも1個の反応性基を有する有機シランと反応させて感光性シランを生成している。このシランを基板に150nm~25μmの膜厚で被着させる。波長200~450nmの紫外光にパターンに従って露光させた後に、露光したシランをアルカリ性溶媒で除去する。残りのシランパターンを酸素雰囲気におけるプラズマエッチング中にエッチングマスクとして使用する。

【0007】紫外線に露光させるとジアゾナフトキノ基が水の影響下にケトン基を経てインデンカルボン酸基に転化することは既知である。インデンカルボン酸基はプロトンを与えることができ、未露光区域のジアゾナフトキノ基とは異なる性質を有する。例えば、水溶液で濡らした後に、上述の2種の基は異なる湿潤特性を示すことが分った。湿潤特性は接触角を測定することにより求めることができる。

【0008】接触角の測定に当っては、測定しようとする基板表面上に1個の液滴を置き、基板表面と前記液滴に対する接線とのなす角 $\theta$ (°)を、基板表面と液滴と空気が共通の境界線を有する点で測定する。液体として水を使用した場合には、 $\theta$ は水による基板表面の湿潤性に対する尺度となる。 $\theta=0^\circ$ の場合には、基板表面は完全に湿潤性であり、親水性と呼ばれる。

【0009】 $\theta>0^\circ$ の場合には、基板表面は湿潤性が低下し、基板表面の疎水性は増大する。 $\theta$ の値が大きいく程、基板表面の疎水性が大きくなる。インデンカルボン酸基を有する上述の露光区域は、pH>0のアルカリ性溶液で完全に湿潤状態( $\theta=0^\circ$ )にすることができるが、pH>4~6の溶液では $\theta=40^\circ$ になることが分った。ジアゾナフトキノ基を有する未露光区域は疎水性であって、 $\theta=60^\circ$ ~ $65^\circ$ である。

【0010】この既知方法の欠点は、ある場合に、露光区域と未露光区域との間の撥水性の差が不十分であることである。他の欠点は、この既知方法は、比較的厚いシラン層(150nm~25μm)を使用する結果として、極めて微細なパターン(横方向解像度<1μm)を設けるのには比較的不適当であることであり、これはこれらの比較的厚いシラン層を露光させた際に干渉および吸収の現象が生起するからである。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、なにかんずく、露光区域と未露光区域との間の撥水性の差を大きくすることができ、1μmより小さい横方向解像度を

有するパターンの製造に使用するのに適した、酸化物表面をパターンに従って化学的に変性する改善された方法を提供することにある。本発明の他の目的は、酸化物基板表面をパターンに従ってめっきする簡単な方法、特に液晶表示装置(LCDおよびLC-TV)のようなフラット表示装置のガラス・フェースプレート上に金属のブラックマトリックスを設ける簡単な方法を提供することにある。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、冒頭に記載した方法において、パターンに従って露光させた後に、前記シラン層と少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールとを接触させて、露光区域において前記カルボン酸基を疎水性エステル基に転化させ、次いで未露光区域のキノンジアジド基を露光させてカルボン酸基を形成することを特徴とすることにより、上述の目的を達成する。

【0013】ガラス、石英、石英ガラス、 $SiO_x$ および $Al_2O_3$ のような酸化物材料からなる基板表面は本来水酸基を有する。この水酸基はシランのアルコキシ基(例えば、メトキシ基またはエトキシ基)と共有結合を形成すると共に対応するアルコール(それぞれ、メタノールまたはエタノール)を脱離する。また、アルコキシシランは予めシラノールに加水分解することができ、次いでシラノール基を基板表面の水酸基と反応させると共に水を脱離させることができる。

【0014】予めシラノールに転化しておくこと、一般的に、基板とシランとの間の接着が改善される。ガラスまたは石英ガラスの表面の場合には、シランと前記表面との間に $Si-O-Si$ 共有結合が形成する。基板として $Al_2O_3$ を使用した場合には、 $Al-O-Si$ 結合が形成する。感光性シランを基板表面上に、水溶液および/またはアルコール溶液をスピンコーティングすることにより、あるいは基板を水溶液および/またはアルコール溶液のなかに浸漬することにより設ける。

【0015】この溶液中の感光性シラン濃度は厳密なものではなく、例えば0.1~3重量%の範囲でよい。感光性シラン層を紫外光に露光させた場合には、感光性シランのキノンジアジド基がカルボン酸基に転化する。キノンジアジド基の例は1、2-ジアゾベンゾキノ基および2、1-ジアゾナフトキノ基である。上述の欧州特許公告(E-P-B)第147127号明細書には、他のキノンジアジドが列挙されている。本発明においては、前記露光を行った後に、カルボン酸基と少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコール、例えば2、2、2-トリフルオロエタノールとを反応させることにより、カルボン酸基をエステル化する。極めて適当なアルコールは1、1、1、3、3、3-ヘキサフルオロイソプロパノールである。

【0016】エステル化は、気相において、触媒である

ピリジンの存在下および生成した水に対する反応体であるジ-tert-ブチルカルボジイミドまたはジ-tert-ブチルカルボジイミドの存在下に行うのが好ましい。フッ素原子を有するエステル化されたカルボキシ基は強い撥水性（疎水性）を示し、接触角 $\theta$ は約90°以下の値になる。さらに、接触角は水溶液のpH値とは無関係である。前記エステル化の後に、キノンジアシド基を有するシラン層の未露光部分を第2露光工程で露光させて、（親水性の）カルボン酸基を生成する。このようにして、親水性部分と強い疎水性を示す部分とからなるパターンが形成する。

【0017】設けるシラン層の層厚は最高10nmである。1~4個の単分子層（厚さ2~3nm）の厚さを有するシラン層を使用するのが好ましい。このような極めて薄い層を使用することにより、露光中に顕著な干渉および吸収の現象が生じないので、設けられたパターンの横方向の解像度は1 $\mu$ mより小さくなる。層厚が極めて薄いため、比較的短い露光時間および比較的低い光強度を使用することができる。

【0018】露光工程は従来リソグラフ法に使用されている近紫外（330~440nm）で光を放出する光源、例えば波長360nmの光を放出する紫外線水銀蒸気放電灯を使用して行うことができる。これより波長の短いもの、例えば低圧水銀蒸気放電灯から放出される波長254nmの光も使用することができる。原則として、このような感光性シランは約200~450nmの範囲の光に対して感光性である。

【0019】前記感光性シランは、ハロゲン化スルホニル基のような反応性基を有するキノンジアシドと、アミノ基のような反応性基を有するアルコキシシランとを反応させることにより製造することができる。反応基を有する適当なキノンジアシドは上述の欧州特許公告（EP-B）第147127号明細書に記載されている。このような化合物の例は2,1-ジアゾナフトキノ-5-スルホニルクロリドである。アルコキシシランとしてはモノ-、ジ-、またはトリアルコキシシランを使用することができる。適当なトリオキシシランは、例えば、3-アミノプロピルトリエトキシシラン（A-1100として知られている）である。

【0020】また、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロピルトリエトキシシラン（A-1120として知られている）のようなアミノメトキシシランを使用することができる。このような感光性シランの製造はドイツ連邦共和国特許出願（DE-A）第2312499号明細書に記載されている。この特許出願明細書中の式（V）で表わされる化合物を従来のフォトレジスト組成物に1重量%の濃度で添加するとフォトレジスト層の接着性が改善され、この結果エッチング水溶液を使用した場合のフォトレジスト層のアンダーエッチングが小さくなる。使用したフォトレジスト層の厚さが数十 $\mu$ mである

ため、横方向解像度を1 $\mu$ mより小さくすることは不可能である。

【0021】本発明方法によって得られる疎水性区域と親水性区域とからなるパターンを使用して、酸化物基板表面に対するすべての種類の材料の接着を制御することができる。他の用途はパターンに従って粉末を堆積させる分野および高解像度インク印刷の分野にある。

【0022】本発明方法の重要な用途はガラスのような酸化物基板の表面をパターンに従ってめっきすることにある。疎水性区域と親水性区域とがパターンに従って設けられている基板をPd塩水溶液で処理することにより、親水性区域（カルボン酸基を有する区域）はPdイオンと錯体を形成する。カルボン酸基の酸特性のために、アルカリ性Pd塩、例えばPd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>を使用するのが好ましい。少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールでエステル化されている区域は強い撥水性を有し、Pdイオンと錯体を形成しない。

【0023】未結合のPdイオンは水洗除去することができる。生成するPdイオンとの錯体は次の無電解めっきのための核となる。無電解めっき浴中で、錯体となったPdイオンを有する区域はめっきされるが、撥水性を有する区域はめっきされないで残る。形成される疎水性/親水性パターンは高解像度であるため、高解像度を有する金属パターンが簡単に得られる。適当な無電解めっき浴は、例えば、無電解ニッケル浴および無電解銅浴である。このような浴の最も重要な成分はそれぞれニッケル塩および銅塩、および次亜リン酸ナトリウムおよびホルムアルデヒドのような還元剤であって、これらを水に溶解して使用する。

【0024】応用例としては、フラット・カラー表示管における金属パターン、チップ・オン・ガラス用の導電性パターン、ミニモータ用コイルとしての銅パターンおよびICの金属パターンを設ける場合がある。

【0025】本発明方法は、欧州特許出願公開（EP-A）第400750号に記載されているような電子式ファイン表示装置のガラス選択プレートに孔の周囲または孔のなかに金属電極を設けるために使用するのに極めて適している。

【0026】本発明方法は、表示装置、例えば液晶表示装置（LCDおよびLC-TV）のガラス・フェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造するために使用するのに極めて適している。LC-TVでは、ガラス基板のうちの1個はパッシブプレートを形成する。このパッシブプレートは青色、緑色および赤色のパターン化されたカラーフィルタを具える。

【0027】カラーフィルタ間のコントラストを改善するために、光吸収性格子、いわゆるブラックマトリックスを前記カラーフィルタの間に配置する。このために、リソグラフ法によって、すなわちホトレジストを設け、露光し、現像し、エッチングし、フォトレジストを取り

除くことによって開口を設けたクロム薄膜が使用されることが多い。前記開口はバンプブレードの図素を形成し、代表的な例では $50 \times 70 \mu\text{m}$ の大きさを有する。この既知方法の欠点は多数の処理工程が必要であることである。本発明方法はLCD用バンプブレードのためのニッケルのブラックマトリックスを簡単に製造できるようにする。

【0028】本発明方法では下記の逐次の処理工程を行う：

- ガラス板上に感光性シラン層を設ける；
- このシラン層の上に $50 \times 70 \mu\text{m}$ の開口を有するマスクを配置する；
- 紫外線水銀蒸気放電灯を使用してマスクを透て感光性シラン層を露光させる；
- 少なくとも1個のフッ素原子を有するアルコールで露光区域をエステル化する；
- 紫外線水銀蒸気放電灯を使用してシラン層全体を露光させる；
- このガラス板をPdイオン水溶液中に浸漬する；
- このガラス板を無電解ニッケル浴中に浸漬してブラックマトリックスを形成する。

厚さ0.1  $\mu\text{m}$ のニッケル層は光学的に密である。

【0029】また、本発明方法は、ブラックマトリックスが発光体ドット間に光吸収性格子形成しているフラット・カラー表示管、例えばフラット陰極線管および電子式ファイバ表示装置のフェースプレート上に金属のブラックマトリックスを製造することができる。

【0030】欧州特許公開(E-P-B)第43480号明細書には、ポリメタル化合物-M-M-(M-)。-M-(式中のMはSi、GeまたはSn原子を示す)と感光性物質と溶媒との混合物を作り、この混合物を層の形態で基板上に設けることにより、基板上に金属パターンを製造する方法が記載されている。波長365 nm、強度14.3 mW/cm<sup>2</sup>の紫外光をパターンに従って10分間照射した後に、基板をAgClO<sub>3</sub>溶液の中に浸漬する。Ag粒子が未露光部分に形成した後に、未露光部分を無電解めっき浴中で銅めっきする。

【0031】このメカニズムはポリメタル化合物の金属原子間の化学結合が露光によって切断されることに基く。未露光のポリメタル化合物はAg<sup>+</sup>のような金属イオンを金属Agに還元することができる。この既知方法では、感光性シラン化合物を使用しておらず、この化合物を基板上に1個または2個以上の単分子層として設けていないので、この既知方法では比較的長い露光時間および比較的高い露光強さが必要である。既知方法では、疎水性区域と親水性区域とからなるパターンは形成しない。

【0032】英国特許出願(GB-A)第2123442号明細書には、アミノシラン層を酸化物表面上に設け、この層を人工放射により局部的に破壊することが破

壊されている。非照射区域を無電解法でめっきしている。感光性シランを使用していないので、電子線またはディープ紫外光(波長<300 nm)でシランのみを破壊することができる。

【0033】米国特許(US-A)第4996075号明細書には、SiO<sub>2</sub>表面上に極めて薄い銀膜をパターンに従って堆積させる方法が披露されている。この方法では、ビニル基またはアセチレン基を有するシランを四塩化炭素およびクロロホルムのような有機溶媒に溶解した溶液でSiO<sub>2</sub>表面を処理する。この処理では、SiO<sub>2</sub>表面上に前記シランの単分子層、すなわち前記シランの分子の長さに等しい厚さを有するシラン層が形成する。シラン層を電子ビームで局部的に照射することにより、ビニル基またはアセチレン基は互いに化学的に結合して重合体層を形成するので、選択的に失活する。

【0034】しかる後に、表面を、ジボランをTHFに溶解した溶液および過酸化水素のアルカリ性溶液中に順次浸漬して、非照射ビニル基を水酸基に転化する。次いで、水酸基をアルデヒド基に転化する。銀イオンを硝酸銀水溶液で処理することにより、前記銀イオンはアルデヒド基によって金属銀に還元されて、非照射区域に1個の原子の層厚を有するパターン化された銀層が形成するので、この酸化銀層上にビニルシランの第2の単分子層を形成することができ、次いでビニル基を水酸基を透てアルデヒド基に転化する上述の工程を繰り返す。

【0035】次いで、硝酸銀水溶液による第2の処理を行なうと、第2酸化銀単分子層が形成する。これらの工程を何回も繰り返すことにより、シラン単分子層と酸化銀単分子層とが交互に設けられた積層物が得られる。この既知方法では、感光性シランを使用していないので、紫外光、例えば波長360 nmの紫外光に露光させるのは無用なことである。この既知方法の欠点は、十分な層厚、例えば0.1  $\mu\text{m}$ 以上の層厚を有する金属パターンを得るのに必要なまた光学的に密でありかつ/または十分に低い電気抵抗を有する層を得るのに必要な多数の処理工程からなることである。他の欠点は、ビニル基またはアセチレン基を有するシランの溶媒として、塩素化炭化水素のような有害な有機溶媒を使用することである。

【0036】

【実施例】次に、本発明を図面を参照して比較例および実施例について説明する。

比較例1(本発明とは異なる方法による)

感光性シランである1-(2,1-ジアゾナフトキノ-5-スルホンルアミド)-3-(トリエトキシシリル)-プロパンを、3-アミノプロピルトリエトキシシラン(A-1100)と2,1-ジアゾナフトキノ-5-スルホンルクロリドとを2:1のモル比で、トルエン中で常温において反応させることによって製造した。この感光性シランを反応生成物から沈殿させ、濾別

した。得られた固体物質10gをイソプロパノールに溶解し、これに5容量%の水および5滴の酢酸を添加した。この結果、感光性シランのトリエトキシシラン基はシラントリオール基に加水分解した。

【0037】常法によって洗浄にしたガラス板を基板として使用した。感光性シランを含有する溶液をスピコーティングによりガラス板上に被着させた。この感光性シランはガラス表面の-SiOH基と共有結合を形成した。得られた感光性シラン層の厚さは2~3nmで、これは3~4個のシラン単分子層に相当した。図1Aは共有結合した感光性シラン分子を有するガラス表面1を示す。

【0038】シラン層を有する基板を波長360nmの紫外線水銀蒸気放電灯からの光に部分的に露光させた。露光区域において、感光性シランは1.7mW/cm<sup>2</sup>の光強度において10秒以内に完全に転化した。前記露光により、ジアゾナフトキノン基はインデンカルボン酸基に転化した(図1B)。このインデンカルボン酸基はプロトンを与えることができ、その反応性は未露光区域の反応性とは相違した。露光区域の湿潤性は使用した水溶液のpH値によって左右された。アルカリ性溶液による完全な湿潤性(接触角 $\theta=0^\circ$ )はpH値が10より大きい場合に達成されたが、pH値が4~6の溶液は $\theta$ 値を最大値40 $^\circ$ にした。未露光区域(ジアゾナフトキノン基を有する区域)における $\theta$ 値は60~65 $^\circ$ であった。大部分の場合に、この湿潤性の相違は不十分なものであった。

【0039】実施例1(本発明方法による)

比較例1を繰り返して、パターンに従って360nmで露光させた後に、露光区域を2, 2, 2-トリフルオロエタノールでエステル化した。このエステル化は、0.9モルの2, 2, 2-トリフルオロエタノールと0.4mlのピリジンと0.3mlのジ-tert-ブチルカルボジイミドとからなる液体混合物の上方にガラス板を12時間設置することにより、気相で行なった。この結果、露光区域のインデンカルボン酸基はエステル化された(図1C)。

【0040】このエステル化された区域は強撥水性( $\theta=75^\circ$ )で、湿潤性は水溶液のpH値とは無関係であった。ジアゾナフトキノン基を有する未露光区域は、ジアゾナフトキノン基をインデンカルボン酸基に転化させる第2露光工程において、前記未露光区域を紫外線に露光させることにより、親水性にすることができた。この方法を用いた場合には、パターンに従って照射することにより、親水性区域および疎水性区域をガラス基板上に形成することができた。

【0041】実施例2(本発明方法による)

実施例1を繰り返した。エステル化には1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノールを使用した。エステル化された区域は撥水性が一層大きくなった

( $\theta=90^\circ$ )。

【0042】実施例3(本発明方法による)

パターンに従って設けた疎水性区域および親水性区域を有する実施例1の方法によって得たガラス板を、1重量%Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(OAc)<sub>2</sub>水溶液中に1分間浸漬した。インデンカルボン酸基を有するガラス表面の親水性区域はPdイオンと錯体を形成した。エステル化された強撥水性部分はPdイオンと錯体を形成することができなかった。錯体を形成したPdイオンは無電解めっき処理の際に核として作用した。未結合Pdイオンを水洗により除去した。次いで、前記ガラス板を、水中に33.17g/lのNiSO<sub>4</sub>·6H<sub>2</sub>O、13.45ml/lのH<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>(50重量%)、60.02g/lのクエン酸および61.76g/lの(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を含有する無電解ニッケル浴中に浸漬した。

【0043】水酸化アンモニウムによって無電解ニッケル浴をpH8にし、その温度を90 $^\circ$ Cにした。Pdイオンによって核が形成されている区域では、8分で層厚0.1 $\mu$ mのニッケルが堆積した。エステル化された疎水性区域、すなわちパターンに従った露光中に露光された区域では、ニッケルが堆積しなかった。所望に応じて、1重量%NaBH<sub>4</sub>水溶液を使用してPdイオンを金属イオンに還元することにより、無電解ニッケルめっきを達成することができた。無電解ニッケル浴中には還元剤(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)が存在しているので、この別個の還元工程はそれ自体不必要であったが、別個の還元によってニッケルめっき処理が加速された。

【0044】この方法によって、酸化物表面をパターンに従って簡単に金属化することができた。使用したシラン層は厚さが極めて薄い(1個ないし数個の単分子層)であるため、1 $\mu$ m未満という高度の横方向解像度を達成することができた。感光性シランを使用した場合に、波長360nmの近紫外光を使用することができるので、通常のリソグラフ法による画像形成技術を使用することができた。

【0045】実施例4(本発明方法による)

寸法9×12cm、厚さ1mmのホウケイ酸ガラス板に、比較例1に記載したと同様にして、単分子層の感光性シランを設けた。このシラン層を50×70 $\mu$ mの開口がエッチングによって設けられているインバー(NiFe)マスクでおおった。開口のピッチは5 $\mu$ mであった。上述の実施例に記載したと同様にしてマスクを経てシラン層を紫外光に露光させ、露光区域を1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサフルオロイソプロパノールでエステル化し、第2の露光を行ない、Pdイオンによって核を形成し、無電解ニッケルめっきを行なった後に、幅5 $\mu$ m、厚さ0.1 $\mu$ mのラインからなる長方形ニッケルパターンを有するガラス板を得た。このニッケルパターンはLCD用のガラス支持板上にブラックマトリックスを形成した。次いで、常法により、ニッケルパターンの開

□にカラーフィルタを設けた。次いで、均等化層 (equalizing layer) およびインジウム-錫酸化物 (ITO) 層を逐次設けて、いわゆるLCDのバシブプレートを完成した。

【0046】本発明方法により、LCDおよびLC-TV用の金属のブラックマトリクスを簡単に製造することができる。また、本発明方法により、フラット・カラー表示管、例えばフラット陰極線管および電子式ファイバ表示装置における発光体ドットのためのブラックマトリクスを製造することができる。また、本発明方法に\*10

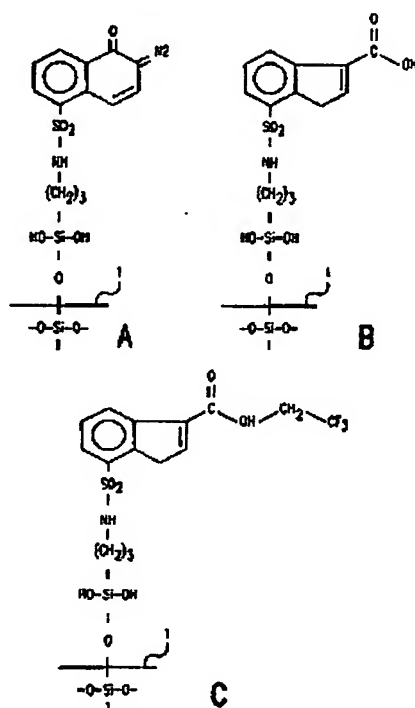
\*より、電子式ファイバ表示装置の選択プレート上に金属電極を設けることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】Aは共有結合した感光性シランを有する酸化ケイ素表面を示す説明図である。Bは紫外光に露光させた後の図1Aと同じ部分を示す説明図である。Cは2, 2-トリフルオロエタノールでエステル化した後の図1Bと同じ部分を示す説明図である。

【符号の説明】  
1 ガラス表面

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 イボ ゴッドフリード ヨゼフ カムプス  
オランダ国 5621 ペーアー アインダー  
フェン フルーネヴァウツウェッハ 1